

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the organic EL device with which the closure structure has been improved about an organic electroluminescence (EL) component.

[0002]

[Description of the Prior Art] An organic EL device is a light emitting device of a current drive mold, and must pass a big current between an anode plate and cathode. Consequently, when a component generates heat at the time of luminescence and oxygen and moisture are in the perimeter of a component, oxidation is promoted and a component deteriorates. The main things of degradation by oxygen and moisture are nonluminescent points called the dark spot by deterioration of an organic material or peeling of cathode. A dark spot grows as degradation progresses, and it stops emitting light. In order to prevent the above-mentioned degradation, various improvement proposals are proposed.

[0003] For example, the method of making an EL element hold as an approach of removing moisture in the inactive liquid which made the fluorocarbon oil contain dehydrating agents, such as permutite, is indicated by JP,5-41281,A.

[0004] Moreover, as shown in drawing 5, the heat dissipation layer which enclosed fluorocarbon oil 12a with seal glass 9 on [one / at least] an anode plate 2 and cathode 7 is prepared in JP,5-114486,A, and heat is radiated in the Joule's heat at the time of a drive, and the approach of lengthening the life of a component is indicated.

[0005] Moreover, as shown in drawing 6, it prepares on a component, using a carbonate compound as a closure protective layer 8, and how to prevent permeation of oxygen or moisture is also learned.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Also in the above-mentioned approach, a dark spot occurs and grows with dissolved oxygen and the dissolved moisture which are contained in the fluorocarbon oil itself in many cases. Moreover, when putting in a dehydrating agent into a closure member, it was difficult to have to put in in large quantities, and for there to be fault that the water which the dehydrating agent incorporated by contacting directly a component is damaged by this promotes oxidation of a component, and to suppress generation of a dark spot, and growth. Moreover, the reinforcement of the component of thousands which there is a limitation in preventing permeation of the oxygen from the external world and moisture in the case of the closure of only resin or a metal layer, and are called product level - tens of thousands of hours was difficult.

[0007] This invention is made in view of the above-mentioned problem, and it aims at offering the organic EL device with which the closure approach of the organic EL device which can prevent [generating of the dark spot in an organic EL device and] growth, and can be controlled, and growth of a dark spot cannot take place easily.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In the organic EL device which arranged in the outside of a component the closure section which has cap structure in order to solve the above-mentioned problem On cathode,

polytetrafluoroethylene (Following PTFE and brief sketch) and polychlorotrifluoroethylene resin (Following PCTFE and brief sketch), Form a protective layer with fluorine system macromolecules, such as polyvinylidene fluoride (Following PVDF and brief sketch), and it fills with the inactive medium which consists of an inactive liquid which consists of inert gas and carbon fluoride into cap structure. As a component protective layer It is characterized by vapor-depositing metallic oxides, such as SiO, on cathode.

[0009] As a cure to heat dissipation, a closure member is formed with thermally conductive good metals, such as SUS, or it is characterized by connecting with the heat sink for which arranges a heat sink or a heat dissipation network so that a component may be covered, and this is taken out to the closure member exterior and which installed the heat sink and the heat dissipation network in the closure member exterior further, and urging heat dissipation in a closure member.

[0010] Furthermore, in order to arrange so that neither an oxygen absorbent nor a desiccant may contact a component, these are made into the shape of the shape of a sheet, and a solid-state, and it fixes to the component and the opposite side of a closure member.

[0011] It is lost that the oxygen which the water which the dehydrating agent incorporated by damaging a component and contacting ** and directly by dissociating so that high dampproofing and insulation can be acquired and an oxygen absorbent and a dehydrating agent cannot be touched directly at a component, and an oxygen absorbent absorbed promotes oxidation of a component by forming a protective layer by the fluorine system macromolecule, SiO, etc. on cathode in the above-mentioned organic EL device.

[0012] Degradation of the ingredient by the heat generated at the time of the drive of a component can be prevented by urging heat dissipation by forming a closure member with thermally conductive good metals, such as SUS, etc.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Next, the gestalt of implementation of this invention is explained with reference to a drawing. Drawing 1 and drawing 2 are the sectional views of the organic EL device in connection with one example of this invention.

[0014] On it, vapor codeposition of the dopant 5 is carried out to a luminous layer 4 with the luminescence kind to be used, ITO is formed as a transparent electrode 2 by the spatter as an anode plate on a glass substrate 1, a hole injection and the transportation layer 3 are formed with a vacuum deposition method on it, and the electronic transportation layer 6 is continuously formed with vacuum deposition. Next, aluminum:Li and Mg:Ag are formed by vapor codeposition, cathode 7 is formed, and an organic EL device is created.

[0015] As a protective layer 8 of this organic EL device, they are SiO, MgO, or aluminum 2O3 on cathode 7. A metallic oxide is formed 10nm - about 100nm in thickness so that all may be covered with a vacuum deposition method from the cascade screen upper part to the side face from a hole injection and a transportation layer to cathode. For vacuum evaporation, membranes are formed using a resistance heating method or an electron-beam-heating method. It controls so that 1×10^{-3} or less Pa of degree of vacuums is preferably set to 5×10^{-4} or less Pa at the time of vacuum evaporation, it becomes 50 - 200 nm/sec about an evaporation rate and they become 100 degrees C or less about substrate temperature.

[0016] Or a protective layer is formed on cathode as a protective layer with the vacuum deposition method which makes one sort or several sorts the source of vacuum evaporation for fluorine system macromolecules, such as PTFE, PCTFE, and PVDF. this time -- the gestalt of the source compound of vacuum evaporation -- powder and a pellet type -- or it may be granular. As for the average molecular weight of a protective coat, 2000 to about 400000 are desirable at the time of the vacuum evaporation on an organic EL device. Using a resistance heating method or an electron-beam-heating method, vacuum deposition sets preferably 1×10^{-3} or less Pa of degree of vacuums to 4×10^{-4} or less Pa at the time of vacuum evaporation, and it is the conditions which serve as 30 nm/sec in an evaporation rate, and serve as substrate temperature 100 degrees C or less, and it forms membranes so that thickness may be set to 10-500nm. Although an organic electroluminescence ingredient generally does not have good

thermal resistance, by managing the substrate temperature and the evaporation rate at the time of protective coat vacuum evaporation, the property of an organic electroluminescence ingredient can deteriorate or it can prevent an organic layer and a cathode thin film exfoliating with stress. Thus, the vapor-deposited protective coat has dampproofing and high electric insulation, and turns into a thin film without a pinhole.

[0017] Thus, the closure member 9 which has the cap structure formed in the periphery section of a component of a glass metallurgy group as the closure approach of the produced EL element is formed, and the inert gas 13 which consists of restoration (drawing 1) or an argon, helium, or nitrogen the inactive liquid 12 which consists of carbon fluoride, such as a perfluoro alkane or a perfluoro amine which made the dehydrating agent 10 and the oxygen absorbent 11 mix into it, is enclosed (drawing 2 R> 2).

[0018] When using the perfluoro alkane or perfluoro amine of an inactive liquid as encapsulant, these liquids are heated in vacuum oven, degassing and dehydration actuation are performed 1 to several times, through filtration of the column filled up with silica gel, the molecular sieve, or Fe and an ascorbic acid for this is carried out, and what performed deoxidation and dehydration actuation is used. As indicated to drawing 1 , the salt and oxide which contain the granular ascorbic acid of 10-100 micrometers of diameters of a volume centriole, and Fe, Ti or its ion in this inactive liquid as oxygen absorbents as a desiccant the 10-100 micrometer grain-like silica gel of diameters of a volume centriole, a molecular sieve, the diatom earth, an activated alumina, a zeolite, etc. -- the inside of a liquid -- every one sort -- or combine several sorts, it is made to distribute so that it may become 30 - 60W% to a liquid, and encapsulant is created.

[0019] At the time of restoration of this encapsulant, the inlet 14 with a diameter of about 1-2mm is established in the roof side of the closure member 9, it pours it in after pasting up a glass substrate and a closure member using a syringe or a pipeter, and plugs up this inlet using somewhat larger lid 15 and epoxy resin adhesive of the same quality of the material as a closure member than an inlet.

[0020] furthermore, the sheet which made poly membranes, such as a nonwoven fabric, polyester, polyethylene, and PVA, support and distribute the above-mentioned oxygen absorbent and a desiccant as shown in drawing 2 -- much more - several layers or the above-mentioned ingredient may be made into the shape of baking and a solid-state, the dehydration oxygen uptake member 16 may be created, adhesives, such as an epoxy resin, are used, this may be made to paste up and hold to the roof side of a closure member, and it may be filled up with an inactive medium. While oxygen and the moisture which remained at the time of the closure are removable by this, minute amount oxygen and water which permeate from the outside, such as an adhesion interface, are removable after the closure.

[0021] When filled up with inert gas, as an oxygen absorbent The granular ascorbic acid of 10-500 micrometers of diameters of a volume centriole, and Fe, Ti The salt or oxide containing these low valent metal ion or as a desiccant The 10-500 micrometer grain-like silica gel of diameters of a volume centriole, a molecular sieve, The diatom earth, an activated alumina, a zeolite, etc. A nonwoven fabric and polyester, the sheet which supported to poly membranes, such as polyethylene and PVA, and they were made to distribute -- much more - several layers or the above-mentioned ingredient is made into the shape of baking and a solid-state, adhesives, such as an epoxy resin, are made to use, stick and hold, and the closure of an EL element is performed to the roof side of a closure cap.

[0022] It can prevent these contacting a direct component by holding the above-mentioned oxygen absorbent and a moisturizer to a closure member roof side, as shown in drawing 2 . Moreover, while oxygen and the moisture which remained at the time of the closure are removable by this, minute amount oxygen and water which permeate from the outside, such as an adhesion interface, are removable after the closure.

[0023] Although a hole may be established in a closure member like the time of restoration of an inactive liquid and inert gas may be poured into enclosure of inert gas, the closure is made without touching atmospheric air by performing the closure in the glove compartment into which an argon and nitrogen were made to flow, and it is effective for suppression of a dark spot.

[0024] The thermal resistance of an organic EL device is about 100-150 degrees C, and since it is

difficult to use thermosetting adhesive, gas and the small epoxy system photoresist adhesives 17 of moisture permeability are used for adhesion of the above-mentioned closure member and a component substrate (drawing 3).

[0025] Although the effectiveness of heat dissipation becomes good when nickel alloy of SUS and Fe base material is used for closure cap 9a, as shown in drawing 3 , bond strength and thermal expansion with a glass substrate become a problem. Low melting glass 18 is welded [these] and the glass substrate of this glass section and an EL element is pasted up on them by the epoxy above 17. Thereby, the difference in the coefficient of thermal expansion of a metal and glass can be eased.

[0026] When using the cap of the above-mentioned metal or glass, as shown in drawing 4 , it arranges so that the heat sink or the heat dissipation network 19 of noncorrosive metals, such as SUS, may be covered right above [of the organic thin film 20] which has a protective coat 8 during a cap, and is made for the heat which took this out to the cap exterior and was generated at the time of a component drive not to be accumulated in the interior. By connecting with the above-mentioned heat sink or the heat sink 21 which installed the heat dissipation network in the cap upper part etc., the heat dissipation effectiveness increases and reinforcement of a component can be attained more.

[0027] Example 1: The aluminum quinoline complex was continuously carried out [formed ITO in the glass substrate 1 with a thickness of 1.1mm as a transparent electrode 2 as an anode plate, formed alpha-NPD (diamine compound) with vacuum deposition as a hole-injection and transportation layer 3 on it at 500A thickness, and / as a luminous layer 4 / as an aluminum quinoline complex and a dopant] 250A vapor codeposition of Quinacridone on it and formed by 300A vacuum evaporation as an electronic transportation layer 6. Next, only 1700A only of aluminum was vapor-deposited for aluminum:Li 300A and after that by vapor codeposition, cathode was formed, and the organic EL device was created.

[0028] As a protective layer of this organic EL device, with vacuum deposition, SiO was formed 30nm in thickness so that an organic thin film and the whole cathode might be covered. Using the resistance heating method, vacuum evaporation set the degree of vacuum before vacuum evaporation to 4×10 to 4 Pa, and it formed membranes so that it might become 200 nm/sec about an evaporation rate and might become 60 degrees C or less about substrate temperature.

[0029] Thus, the created component was covered with glass cap 9 like drawing 2 , and nitrogen was enclosed into it.

[0030] At the time of restoration of nitrogen gas, the sheet which it distributes as an oxygen absorbent to the granular ascorbic acid of 100 micrometers of diameters of a volume centriole, and made polyester resin distribute the 500 micrometer grain-like silica gel of diameters of a volume centriole as a desiccant was made to hold to the roof side of a closure member further, and the closure of an EL element was performed. Epoxy system photoresist adhesives were used for adhesives.

[0031] When the shelf test was performed under 50 - 70% of temperature relative humidity of 25 degrees C, even if 3500 hours passed, the nonluminescent point (dark spot) accepted visually was not generated. A constant current power supply is connected to this component, and it is initial brightness 300 cd/cm². When the current value was made to set up and drive so that it may become, time amount until brightness is halved was about 3000 hours.

[0032] The organic EL device was created like example 2 example 1, and the vacuum evaporation film was created on cathode with the vacuum deposition method which makes PCTFE granular as a protective layer the source of vacuum evaporation. The degree of vacuum before vacuum evaporation was set to 4×10 to 4 Pa, and on conditions which serve as 30 nm/sec in an evaporation rate, and serve as substrate temperature 70 degrees C or less, thickness formed 100nm and average molecular weight so that it might become 4000 to about 20000.

[0033] Low melting glass was closure welded for this component made from SUS, and the glass substrate of this glass section and an EL element was pasted up with the epoxy resin. It was filled up with the perfluoro amine into it. a perfluoro amine -- Sumitomo 3 M company make -- what performed heating, degassing, and dehydration actuation for trade name FURORINATO FC-70 (215 degrees C of boiling points) 3 times in vacuum oven, and filtered this by the molecular sieve was used.

[0034] the time of enclosure of this inactive liquid -- it put in and granular ferrous oxide of 60

micrometers of diameters of a volume centriole was closed [be / as an oxygen absorbent / it / under / liquid / as opposed to] so that it might become [as opposed to / as a desiccant / a liquid] 40W% about the 100 micrometer grain-like molecular sieve of diameters of a volume centriole.

[0035] When the shelf test was performed under 50 - 70% of temperature relative humidity of 25 degrees C, even if 3500 hours passed, the nonluminescent point (dark spot) accepted visually was not generated. A constant current power supply is connected to this component, and it is initial brightness 300 cd/cm². When the current value was made to set up and drive so that it may become, time amount until brightness is halved was about 3500 hours.

[0036] The organic EL device was created like example 3 example 1, and as a protective layer, 30nm of SiO(s) was formed so that an organic thin film and the whole cathode might be covered with vacuum deposition. Using the resistance heating method, vacuum evaporation set the degree of vacuum before vacuum evaporation to 4×10^{-4} to 4×10^{-5} Pa, and it formed membranes so that it might become 200 nm/sec about an evaporation rate and might become 60 degrees C or less about substrate temperature.

[0037] When performing the closure by the closure member which has the cap structure of glass for the above-mentioned component, as shown in drawing 4, the heat dissipation network made from SUS has been arranged so that right above [of the component in a closure member] may be covered, this was taken out to the closure member exterior, and it connected with the heat sink installed in the closure member upper part. When pasting up a component substrate and a glass cap, the organic EL device and the heat dissipation network maintained fixed spacing by installing the spacer 22 with a particle size of 200-300 micrometers between a component substrate and a heat dissipation network. It was filled up with argon gas into the closure cap 9. The sheet which it distributes as an oxygen absorbent to the granular ferrous oxide of 100 micrometers of diameters of a volume centriole, and made polyester resin distribute the 500 micrometer grain-like silica gel of diameters of a volume centriole for argon gas as a desiccant at the time of restoration was made to hold to the roof side of a closure cap further, and the closure of an EL element was performed.

[0038] When the shelf test was performed under 25-degree-C 50 - 70% humidity, even if 3500 hours passed, the nonluminescent point (dark spot) accepted visually was not generated. A constant current power supply is connected to this component, and it is initial brightness 300 cd/cm². When the current value was made to set up and drive so that it may become, even if 3500 hours passed, brightness did not result in the reduction by half.

[0039] When what enclosed nitrogen gas using the glass cap performed the shelf test under 50 - 70% of temperature relative humidity of 25 degrees C, the nonluminescent point (dark spot) accepted visually in 2000 hours was accepted without [as a comparison] the protective coat of a component to the above-mentioned example. A constant current power supply is connected to this component, and it is initial brightness 300 cd/cm². When the current value was made to set up and drive so that it may become, time amount until brightness is halved was about 1600 hours.

[0040]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, by preparing a protective layer between a component, and a closure Mr. liquid and a gas, an oxygen absorbent, a dehydrating agent, and a component cannot contact directly, but can prevent the humidity of the liquid to the component by the blemish and blemish to a component. It is dissolved in encapsulant, or oxygen and the moisture which exist in a component can be absorbed with an oxygen absorbent and a dehydrating agent, and can stop the damage of a component. Furthermore, degradation of the ingredient by the heat generated at the time of the drive of a component can be prevented by giving heat dissipation structure. Thereby, since generating and growth of the dark spot of an organic EL device can be controlled, reinforcement of a component can be attained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

第2800813号

(45) 発行日 平成10年(1998) 9月21日

(24) 登録日 平成10年(1998) 7月10日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

P I

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

請求項の数7 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-20801

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月3日

審査請求日 平成9年(1997) 2月3日

(73) 特許権者 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 坂口 嘉一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 木村 方子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

審査官 山岸 利治

(56) 参考文献 特開 平5-88959 (J P, A)

実開 平4-72498 (J P, U)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁹, D B名)

H05B 33/04

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明または半透明の対向する一対の電極間に有機発光材料を成膜した積層体を有する有機EL素子の外側にキャップ構造を有する封止部を配設し、前記封止部内を不活性媒体で満たした有機EL素子において、素子表面である陰極の上にフッ素系高分子からなる保護層を有することを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記陰極を覆うように金属酸化物からなる保護層を形成したことを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。

【請求項3】 前記封止部が良熱伝導性金属で構成され、かつ前記封止部の素子基板との接触部に低融点ガラスの接着部を設けたことを特徴とする請求項1または2記載の有機EL素子。

2

【請求項4】 前記素子の少なくとも直上を覆うように非腐蝕性金属の放熱板または放熱網を配設したことを特徴とする請求項1または2記載の有機EL素子。

【請求項5】 前記不活性媒体中に酸素吸収剤と脱水剤とを有することを特徴とする請求項1乃至4記載の有機EL素子。

【請求項6】 前記酸素吸収剤と脱水剤とがシート状または固体状にされて前記素子に接触しないよう配設されていることを特徴とする請求項5記載の有機EL素子。

【請求項7】 前記酸素吸収剤にアスコルビン酸や鉄、チタンの微粉またはその酸化物や金属塩を、前記脱水剤にシリカゲル、モレキュラーシーブ等をそれぞれ一種または数種用いたことを特徴とする請求項5または6記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

(2)

特許2800813

3

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関し、特にその封止構造の改善された有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は電流駆動型の発光素子であり陽極、陰極間に大きな電流を流さなければならない。その結果、発光時に素子が発熱し、素子の周囲に酸素や水分があった場合、酸化が促進されて素子が劣化する。酸素、水分による劣化の主なものは、有機材料の変質や陰極の剥がれによるダークスポットと呼ばれる非発光点である。ダークスポットは、劣化が進むにしたがい成長し、発光しなくなる。上記の劣化を防止するため、種々の改善案が提案されている。

【0003】例えば、特開平5-41281には水分を取り除く方法として、フルオロカーボン油に合成セオライト等の脱水剤を含有させた不活性液体中にEL素子を保持させる方法が開示されている。

【0004】また、特開平5-114486には図5に示すように陽極2および陰極7の少なくとも一方の上にフルオロカーボン油12aをシールガラス9で封入した放熱層を設け、駆動時のジュール熱を放熱し、素子の寿命を長くする方法が開示されている。

【0005】また、図6に示すようにカーボネート化合物を封止保護層8として用い素子上に設け、酸素や水分の浸入を防ぐ方法も知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記方法においても、フルオロカーボン油自身に含まれる溶存酸素や溶存水分によりダークスポットが発生、成長することが多い。また、封止部材中に脱水剤を入れる場合、大量に入れなければならない、これにより素子を傷つける、直接接触することにより脱水剤が取り込んだ水が素子の酸化を促進するという不具合があり、ダークスポットの生成、成長を抑えるのは困難であった。また、樹脂や金属層のみの封止の場合、外界からの酸素、水分の浸入を防ぐには限界があり、製品レベルと言われる数千～数万時間の素子の長寿命化が困難であった。

【0007】本発明は上記問題を鑑みてなされたものであって、有機EL素子におけるダークスポットの発生、成長を防止、抑制することができる有機EL素子の封止方法およびダークスポットの成長が起りにくい有機EL素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するために、素子の外側にキャップ構造を有する封止部を配設した有機EL素子において、陰極の上にポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと略記）やポリクロロトリフルオロエチレン（以下PCTFEと略記）、ポリフッ化ビニリデン（以下PVDFと略記）等のフッ素系高分子

4

で保護層を形成し、キャップ構造の中に不活性気体やフッ化炭素からなる不活性液体からなる不活性媒体で満たす、または、素子保護層として、陰極の上にSiO₂等の金属酸化物を蒸着することを特徴とする。

【0009】放熱に対する対策として、封止部材をSUS等熱伝導性の良い金属で形成する。または封止部材内に放熱板または放熱網を素子を覆うように配置し、これを封止部材外部に取り出す。さらに、放熱板、放熱網を封止部材外部に設置したヒートシンクと接続し放熱を促すことを特徴とする。

【0010】さらに、酸素吸収剤や吸湿剤が素子に接触しないよう配置するためにこれらをシート状、固体状にし、封止部材の素子と反対側に固定する。

【0011】上記有機EL素子において、陰極の上にフッ素系高分子、SiO₂等で保護層を形成することにより、高い防湿性、絶縁性を得ることができ、また酸素吸収剤、脱水剤を素子に直接触れないよう分離することにより、素子を傷つけ、直接接触したりすることにより脱水剤が取り込んだ水や酸素吸収剤が吸収した酸素が素子の酸化を促進するということが無くなる。

【0012】封止部材をSUS等熱伝導性の良い金属で形成する等で放熱を促すことにより素子の駆動時に発生する熱による材料の劣化を防ぐことができる。

【0013】

【発明の実施の形態】次に、この発明の実施の形態について図面を参照して説明する。図1および図2は、本発明の一実施例に関わる有機EL素子の断面図である。

【0014】ガラス基板1上に陽極としてスパッタ法によりITOを透明電極2として形成し、その上に正孔注入、輸送層3を真空蒸着法により形成し、その上に発光層4と用いる発光種によりドーパント5を共蒸着し、続いて電子輸送層6を真空蒸着により形成する。次に、Al:LiやMg:Agを共蒸着により成膜して陰極7を形成、有機EL素子を作成する。

【0015】この有機EL素子の保護層8として、陰極7の上にSiO₂、MgOまたは、Al₂O₃の金属酸化物を真空蒸着法により正孔注入、輸送層から陰極までの、積層膜上部から側面まで全てを覆うように厚さ10nm～100nm程度形成する。蒸着には抵抗加熱法または、電子ビーム加熱法を用い、成膜する。蒸着時真空度は1×10⁻³Pa以下、好ましくは、5×10⁻⁴Pa以下とし、蒸着速度を50～200nm/sec、基板温度を100℃以下となるように制御する。

【0016】または、保護層として陰極の上にPTFEやPCTFE、PVDF等のフッ素系高分子を1種または数種を蒸着層とする真空蒸着法により保護層を形成する。このとき、蒸着源化合物の形態は、粉末状、ペレット状、または、粒状であっても良い。有機EL素子上の蒸着時保護膜の平均分子量は2000～400000程度が望ましい。真空蒸着は、抵抗加熱法または、電子ビ

(3)

特許2800813

5

ーム加熱法を用い、蒸着時真空度を 1×10^{-3} Pa以下、好ましくは、 4×10^{-4} Pa以下とし、蒸着速度を 30 nm/sec 、基板温度を 100°C 以下となるような条件で、膜厚が $10 \sim 500 \text{ nm}$ になるように成膜する。一般に有機EL材料は耐熱性が良くないが、保護膜蒸着時の基板温度と蒸着速度を管理することで、有機EL材料の特性が劣化したり、有機層や陰極薄膜が応力により剥離することを防ぐことができる。このように蒸着した保護膜は、防湿性、電気絶縁性が高く、ピンホールのない薄膜となる。

【0017】このようにして作製したEL素子の封止方法として、素子の外周部にガラスや金属により形成されるキャップ構造を有する封止部材9を設け、その中に脱水剤10、酸素吸収剤11を混入させたパーフルオロアルカンまたはパーフルオロアミン等フッ化炭素からなる不活性液体12を充填（図1）、もしくは、アルゴン、ヘリウムや窒素からなる不活性ガス13を封入する（図2）。

【0018】不活性液体のパーフルオロアルカンまたはパーフルオロアミンを封止剤として用いる場合は、これらの液体を真空オープン中にて加熱し、脱気、脱水操作を1～数回行い、これをシリカゲル、モレキュラーシーブやFe、アスコルビン酸を充填したカラムを通し濾過し、脱水剤、脱水操作を行ったものを使用する。この不活性液体に、図1に記載したように、酸素吸収剤として体積中心粒径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒状のアスコルビン酸やFe、Tiまたはそのイオンを含む塩や酸化物を、吸湿剤として、体積中心粒径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 粒状のシリカゲル、モレキュラーシーブ、ケイソウ土、活性アルミナ、ゼオライト等を液体中に1種ずつまたは数種組み合わせて、液体に対して $30 \sim 60 \text{ W\%}$ になるように分散させ封止剤を作成する。

【0019】この封止剤の充填時は、封止部材9の屋根側に直径 $1 \sim 2 \text{ mm}$ 程度の注入口14を設け、ガラス基板と封止部材を接着後、シリッジやピペッターを用いて注入し、この注入口を封止部材と同じ材質の注入口より一回り大きい蓋15とエポキシ樹脂系接着剤を用いて塞ぐ。

【0020】さらに、図2に示したように上記酸素吸収剤、吸湿剤を不織布やポリエステル、ポリエチレン、PVA等高分子膜に担持、分散させたシートを一層～数層または上記材料を焼成、固体状にし、脱水酸素吸収部材16を作成し、これを封止部材の屋根側にエポキシ樹脂等の接着剤を用いて接着、保持させて不活性媒体を充填してもよい。これにより、封止時に残留した酸素や水分を除去できるとともに、封止後、接着界面等外部から侵入してくる微量酸素や水を除去することができる。

【0021】不活性ガスを充填する場合は、酸素吸収剤として体積中心粒径 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ の粒状のアスコルビン酸やFe、Tiまたは、これら低原子価金属イオン

6

を含む塩または酸化物を、吸湿剤として、体積中心粒径 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 粒状のシリカゲル、モレキュラーシーブ、ケイソウ土、活性アルミナ、ゼオライト等を不織布やポリエステル、ポリエチレン、PVA等高分子膜に担持、分散させたシートを一層～数層、または上記材料を焼成、固体状にし、封止キャップの屋根側にエポキシ樹脂等の接着剤を用いて張り付け、保持させてEL素子の封止を行う。

【0022】図2に示すように封止部材屋根側に上記酸素吸収剤、吸湿剤を保持することにより、これらが直接素子に接触することを防ぐことができる。また、これにより、封止時に残留した酸素や水分を除去できるとともに、封止後、接着界面等外部から侵入してくる微量酸素や水を除去することができる。

【0023】不活性ガスの封入には、不活性液体の充填時と同様に封止部材に穴を設け、不活性ガスを注入しても良いが、アルゴンや窒素を混入させたグローブボックス内で封止を行うことにより大気に触れることなく封止ができ、ダークスポットの抑制に効果的である。

【0024】上記封止部材と素子基板の接着には、有機EL素子の耐熱性が $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度であり、熱硬化性接着剤を用いることが困難であることから、ガス、水分透過性の小さいエポキシ系光硬化性接着剤17を用いる（図3）。

【0025】図3に示すように封止キャップ9aにSU、S、Fe基材のNi合金を用いた場合、放熱の効率は良くなるが、ガラス基板との接着強度や熱膨張が問題になる。これら金属に低融点ガラス18を溶着し、このガラス部とEL素子のガラス基板をエポキシ上記17で接着する。これにより、金属とガラスの熱膨張係数の違いを緩和できる。

【0026】上記金属やガラスのキャップを用いるとき、図4に示すようにSU、S等非腐食性金属の放熱板または放熱網19をキャップ中保護膜8を有する有機薄膜20の直上に覆うように配置し、これをキャップ外部に取り出し素子駆動時に発生した熱が内部に蓄積しない様にする。上記放熱板または、放熱網をキャップ上部等に設置したヒートシンク21と接続することにより放熱効果が増し、より素子の長寿命化が図れる。

【0027】実施例1：

厚さ 1.1 mm のガラス基板1に陽極としてITOを透明電極2として形成し、その上に正孔注入、輸送層3として、 α -NPD（ジアミン化合物）を 500 \AA の厚さに真空蒸着により形成し、その上に発光層4としてアルミキノリン錯体とドーパントとしてキナクリドン2500 \AA の厚さに共蒸着し、続いて電子輸送層6としてアルミキノリン錯体を 300 \AA の厚さに真空蒸着により形成した。次に、A1:L1を共蒸着により 300 \AA の厚さに形成し、その後アルミニウムのみを 1700 \AA の厚さに真空蒸着して陰極を形成、有

(4)

特許2800813

7

有機EL素子を作成した。

【0028】この有機EL素子の保護層として、SiO₂を真空蒸着により、有機導膜および陰極全体を覆うように厚さ30nm形成した。蒸着は抵抗加熱法を用い、蒸着前真空度を 4×10^{-4} Paとし、蒸着速度を200nm/sec、基板温度を60℃以下となるように成膜した。

【0029】このようにして作成した素子を図2のようなガラスキャップ9で覆い、その中に窒素を封入した。

【0030】窒素ガスの充填時、酸素吸収剤として体積中心粒径100μmの粒状のアスコルビン酸、吸湿剤として、体積中心粒径500μm粒状のシリカゲルをポリエステル樹脂に分散させたシートを一層封止部材の屋根側に保持させてEL素子の封止を行った。接着剤にはエポキシ系光硬化性接着剤を用いた。

【0031】温度25℃相対湿度50～70%下で放置試験を行ったところ、3500時間を経過しても目視で認められる非発光点（ダークスポット）は発生しなかった。この素子に定電流電源を接続し、初期輝度300cd/cm²となるよう電流値を設定し駆動させたところ、輝度が半減するまでの時間はおよそ3000時間であった。

【0032】実施例2

実施例1と同様に有機EL素子を作成し、保護層として粒状のPCTFEを蒸着源とする真空蒸着法により陰極の上に蒸着膜を作成した。蒸着前真空度を 4×10^{-4} Paとし、蒸着速度を30nm/sec、基板温度を70℃以下となるような条件で、膜厚が100nm、平均分子量は4000～20000程度になるように成膜した。

【0033】この素子を、SUS製の封止部材に低融点ガラスを溶着し、このガラス部とEL素子のガラス基板をエポキシ樹脂で接着した。その中にパーフルオロアミンを充填した。パーフルオロアミンには、住友3M社製商品名フロリナートFC-70（沸点215℃）を真空オーブン中にて加熱、脱気、脱水操作を3回行い、これをモレキュラーシーブで濾過したものを使用した。

【0034】この不活性液体の封入時、酸素吸収剤として体積中心粒径60μmの粒状の酸化第一鉄を、吸湿剤として、体積中心粒径100μm粒状のモレキュラーシーブを液体中に液体に対して40W%になるように入れ封止した。

【0035】温度25℃相対湿度50～70%下で放置試験を行ったところ、3500時間を経過しても目視で認められる非発光点（ダークスポット）は発生しなかった。この素子に定電流電源を接続し、初期輝度300cd/cm²となるよう電流値を設定し駆動させたところ、輝度が半減するまでの時間はおよそ3500時間であった。

【0036】実施例3

8

実施例1と同様に有機EL素子を作成し、保護層として、SiO₂を真空蒸着により有機導膜および陰極全体を覆うように30nm形成した。蒸着は抵抗加熱法を用い、蒸着前真空度を 4×10^{-4} Paとし、蒸着速度を200nm/sec、基板温度を60℃以下となるように成膜した。

【0037】上記素子をガラスのキャップ構造を有する封止部材で封止を行うときに、図4に示すようにSUS製の放熱網を封止部材中素子の直上を覆うように配置し、これを封止部材外部に取り出し、封止部材上部に設置したヒートシンクと接続した。素子基板とガラスキャップを接着する際に、素子基板と放熱網の間に粒径200～300μmのスペーサ22を設置することにより有機EL素子と放熱網が一定の間隔を保つようにした。封止キャップ9の中には、アルゴンガスを充填した。アルゴンガスを充填時、酸素吸収剤として体積中心粒径100μmの粒状の酸化第一鉄、吸湿剤として、体積中心粒径500μm粒状のシリカゲルをポリエステル樹脂に分散させたシートを一層封止キャップの屋根側に保持させてEL素子の封止を行った。

【0038】25℃50～70%湿度下で放置試験を行ったところ、3500時間を経過しても目視で認められる非発光点（ダークスポット）は発生しなかった。この素子に定電流電源を接続し、初期輝度300cd/cm²となるよう電流値を設定し駆動させたところ、3500時間を経過しても輝度は半減に至らなかった。

【0039】上記実施例に対して、比較として素子の保護膜無しでガラスキャップを用い、窒素ガスを封入したものは、温度25℃相対湿度50～70%下で放置試験を行ったところ、2000時間で目視で認められる非発光点（ダークスポット）が認められた。この素子に定電流電源を接続し、初期輝度300cd/cm²となるよう電流値を設定し駆動させたところ、輝度が半減するまでの時間はおよそ1600時間であった。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、素子と封止媒体、気体との間に保護層を設けることにより酸素吸収剤、脱水剤と素子が直接接触せず、素子への傷や傷による素子への液体の浸潤を防ぐことができる。封止剤中に溶解している、または、素子中に存在する酸素や水分は酸素吸収剤、脱水剤で吸収し素子のダメージを抑えることができる。さらに、放熱構造を持たせることにより、素子の駆動時に発生する熱による材料の劣化を防ぐことができる。これにより、有機EL素子のダークスポットの発生と成長を抑制できるため素子の長寿命化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における有機EL素子の断面図である。

50 【図2】本発明の実施例における有機EL素子の断面図

BEST AVAILABLE COPY

(5)

特許2800813

9

10

である。

【図3】本発明の実施例における有機EL素子の断面図

である。

【図4】本発明の実施例における有機EL素子の断面図

である。

【図5】従来例における有機EL素子の断面図である。

【図6】従来例における有機EL素子の断面図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ITO
- 3 正孔注入・輸送層
- 4 発光層
- 5 ドーパント
- 6 電子輸送層
- 7 陰極
- 8 保護層
- 9 封止部材
- 9a 金属製封止キャップ
- 10 脱水剤
- 11 酸素吸収剤
- 12 不活性液体
- 12a フルオロカーボン油
- 13 不活性ガス
- 14 注入口

- * 15 蓋
- 16 脱気・酸素吸収部材
- 17 エポキシ樹脂（接着剤）
- 18 低融点ガラス
- 19 放熱網
- 20 有機導電膜
- 21 ヒートシンク
- 22 スペース

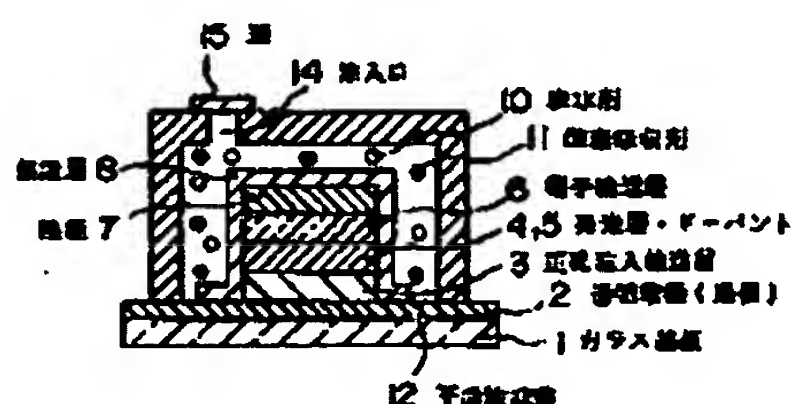
【要約】

10 【課題】有機EL素子におけるダークスポットの発生、成長を防止、抑制することができる有機EL素子の封止構造を提供することを目的とする。

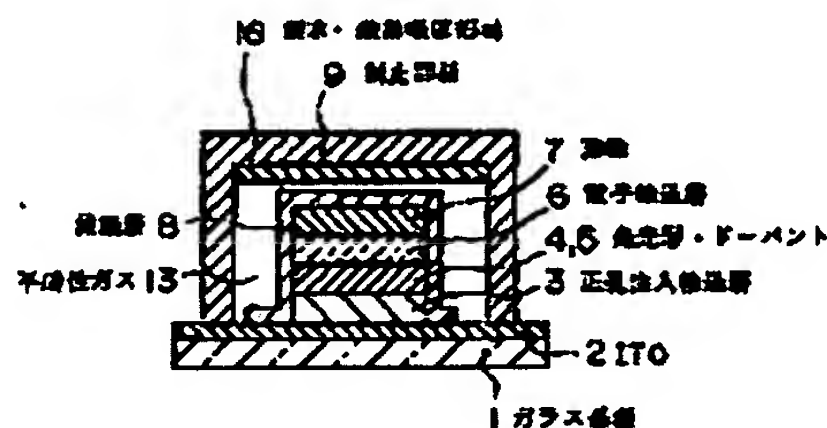
【解決手段】素子の外側にキャップ構造を有する封止部を配設した有機EL素子において、陰極の上にフッ素系高分子で保護層を形成し、キャップ構造の中に不活性気体やフッ化炭素からなる不活性液体などの不活性媒体で満たす、または、素子保護層として、陰極の上にSiO₂等の金属酸化物を蒸着する。上記封止キャップ部をSUS等熱伝導性の良い金属で形成する。またはキャップ内に放熱板または放熱網を素子を覆うように配置し、これをキャップ外部に取り出す。さらに、放熱板、放熱網を、キャップ外部に設置したヒートシンクと接続し放熱を促す。

*

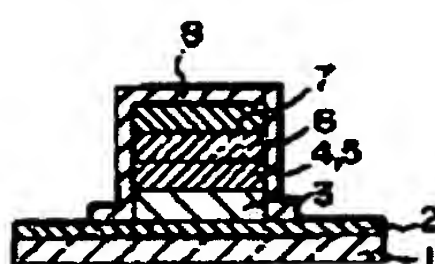
【図1】



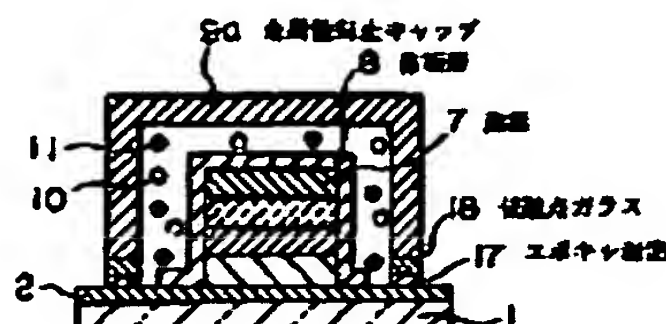
【図2】



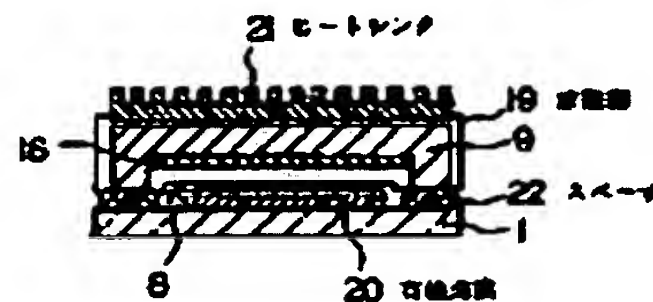
【図6】



【図3】



【図4】



BEST AVAILABLE COPY

(5)

特許2800813

【図5】

